

10. 5. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月18日

出願番号  
Application Number: 特願2003-113978

[ST. 10/C]: [JP 2003-113978]

出願人  
Applicant(s): 宇部興産株式会社

REC'D 08 JUL 2004

WIPO

PCT

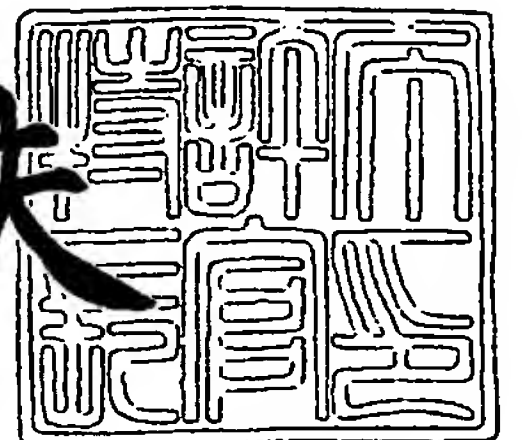
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 MSP0304-05

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/86  
H01M 4/90  
H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高  
分子研究所内

【氏名】 大矢 修生

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高  
分子研究所内

【氏名】 藤井 有一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高  
分子研究所内

【氏名】 松尾 信

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高  
分子研究所内

【氏名】 高木 純

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属担持多孔質炭素膜、燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒子直径が 0. 7 ~ 2 0 n m の金属微粒子が細孔表面壁に分散担持された金属担持多孔質炭素膜。

【請求項 2】 金属微粒子が、白金元素を含むものである請求項 1 に記載の金属担持多孔質炭素膜。

【請求項 3】 金属微粒子が、多孔質炭素膜の細孔表面で、金属化合物に対して触媒を介した還元剤による化学還元反応を行って金属微粒子を微分散させたものである請求項 1 または 2 に記載の金属担持多孔質炭素膜。

【請求項 4】 触媒が、炭素膜に担持したパラジウム化合物である請求項 3 に記載の金属担持多孔質炭素膜。

【請求項 5】 金属微粒子が、その 1 5 % 以上 9 5 % 以下の数が多重双晶粒子からなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の金属担持多孔質炭素膜。

【請求項 6】 多重双晶粒子が、白金元素を主成分とするものである請求項 5 に記載の金属担持多孔質炭素膜。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の金属担持多孔質炭素膜を用いた燃料電池用電極。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の燃料電池用電極を高分子電解質膜の両側に接合してなる膜-電極接合体。

【請求項 9】 請求項 7 に記載の燃料電池用電極を構成要素に含む燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、金属担持多孔質炭素膜、燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

近年、燃料電池の開発および実用化が進んでいる。例えば、固体高分子電解質形燃料電池の場合、厚さ 0.1 ～ 0.3 mm の炭素繊維抄紙体からなる多孔質炭素フィルムを設け、その表面に電極触媒としての白金系触媒を担持させたガス拡散電極を高分子固体電解質層の両側に接合し、両側の多孔質炭素フィルムの外側にガス流路溝の付いた厚さ 1 ～ 3 mm の緻密質炭素板からなるセパレータを設けて電池セルを構成している。

また、リン酸型燃料電池の場合、厚さ 0.1 ～ 0.3 mm の炭素繊維抄紙体からなる多孔質炭素フィルムを設け、その表面に電極触媒としての白金系触媒を担持させたガス拡散電極をリン酸保持体にリン酸を保持させた電解質層の両側に接合し、両側の多孔質炭素フィルムの外側にガス流路溝の付いた厚さ 1 ～ 3 mm のセパレータを設けて電池セルを構成している。

#### 【0003】

従来、貴金属系触媒担持体のカーボン材料としては、担持比表面積を多くするためカーボンプラックに代表される粉末状の材料が使用されている。しかし、燃料電池用電極に適応する場合には、電子伝導性を実質的に有さない樹脂バインダーを用いてフィルム状に成形しなければならず（例えば、特開平 5 - 3 6 4 1 8 号公報など）、その結果電極内部抵抗の増大、面内での反応の不均一性などを引き起こし電池特性を低下させることが問題になっている。

#### 【0004】

そこで、我々は、樹脂バインダーを介さずにフィルム形状を保持できる多孔質炭素膜およびその燃料電池用電極への適応を提案した。

しかしながら、従来の金属前駆体溶液を用いた金属分散担持技術における重要な工程である攪拌操作を多孔質炭素膜に適応することは困難であり、ナノサイズの金属微粒子を均一に担持させることが非常に困難であった。

#### 【0005】

また、燃料電池用電極に一般的に用いられる金属、特に白金系材料は非常に高価であり重量当りの最大の活性を示すように微粒子（好適には 2 ～ 10 nm の微粒子）を均一に分散担持することが望まれているが、粒子径を制御しながら均一分散を達成する手法は未だ確立されておらず、経験と勘に基づいて白金などの金属

の担持が行われているのが実情である。

#### 【0 0 0 6】

##### 【発明が解決しようとする課題】

この発明は、制御された粒子径を有する金属微粒子を均一に担持させて、金属系触媒を有効に利用できる担持体構造を有し作製工程がシンプルである、金属担持多孔質炭素膜、燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池を得ることを目的とする。

#### 【0 0 0 7】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明は、平均粒子直径が 0. 7 ~ 2 0 n m の金属微粒子が細孔表面壁に分散担持された金属担持多孔質炭素膜に関する。

また、この発明は、前記の金属担持多孔質炭素膜を用いた燃料電池用電極に関する。

また、この発明は、前記の燃料電池用電極を高分子電解質膜の両側に接合してなる膜一電極接合体に関する。

さらに、この発明は、前記の燃料電池用電極を構成要素に含む燃料電池に関する。

#### 【0 0 0 8】

##### 【発明の実施の形態】

以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

- 1) 金属微粒子が、白金元素を含むものである上記の金属担持多孔質炭素膜。
- 2) 金属微粒子が、多孔質炭素膜の細孔表面で、金属化合物に対して触媒を介した還元剤による化学還元反応を行って金属微粒子を微分散させたものである上記の金属担持多孔質炭素膜。
- 3) 触媒が、炭素膜に担持したパラジウム化合物である上記の金属担持多孔質炭素膜。
- 4) 金属微粒子が、その 1 5 0 % 以上 9 5 % 以下の数が多重双晶粒子からなる上記の金属担持多孔質炭素膜。
- 5) 多重双晶粒子が、白金元素を主成分とするものである上記の金属担持多孔質



炭素膜。

【0 0 0 9】

この発明の金属担持多孔質炭素膜は、好適には化学メッキ（無電解メッキ）によって、多孔質炭素膜の細孔表面で金属化合物に対して化学還元触媒を介した還元剤により化学還元反応を選択的に行うことにより、金属微粒子が均一に微分散し、平均粒子直径が0.7～20 nmの金属微粒子が表面壁に分散担持させることによって得ることができる。

【0 0 1 0】

前記の製造法によれば、非常に緩やかな攪拌操作のみで容易に金属微粒子の担持が可能となる。

前記の製造法によって、多孔質炭化膜の細孔表面で選択的に金属イオンが還元されると同時に析出するので、金属微粒子の成長がエピタキシャル成長の様式をとり、生成した金属微粒子は非常に結晶性が高く粒子も物理化学的に安定であることにより、微細な金属微粒子を細孔表面壁に均一に微分散担持させることが可能となる。

【0 0 1 1】

さらに、前記の製造法によれば、金属微粒子の析出は場所によるタイムラグがなく表面の全域において同時に起こり、担持体中の金属微粒子の粒子径が単分散的に揃えられ、粒子径がナノスケールで任意に制御される。

特に、前記のエピタキシャル成長の過程で生成する多重双晶粒子は表面の活性が高い高密度結晶面で粒子の表面が構成され、また安定形状を有するので長期に亘って初期構造を維持するため、燃料電池の総合的な特性を向上させることができると考えられる。

【0 0 1 2】

前記の金属としては、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれる1種、及びこれらの物質の合金、各々の組合せ又は他の遷移金属との組合せのいずれか、好適には白金およびこの合金である貴金属が挙げられる。

【0 0 1 3】

この発明において、金属系触媒担持体として多孔質炭素フィルム、多孔質黒鉛フィルム、好適には多孔質黒鉛フィルムが使用される。

前記の多孔質炭素フィルムは、微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち、好適には平均孔径が  $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$  で空孔率が  $25 \sim 85\%$  であり、特に厚みが  $3 \sim 100 \mu\text{m}$  である。

#### 【0014】

前記の多孔質炭素フィルムは、微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち、開放孔以外の表面が平滑な炭素膜構造体からなるものである。前記の微細な連通孔を有する多孔質フィルムとは、任意の表面から細孔が通路状に他の表面まで通じるいわゆる開放孔であって、隣接する細孔間が壁状構造になっており、且つ、細孔は屈曲しながら非直線的に延びた構造を有し、開放孔以外の部分が平滑面であるフィルムをいう。

特に、前記の多孔質炭素フィルムとして、平均孔径が  $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に  $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$  で空孔率が  $25 \sim 85\%$ 、特に  $30 \sim 70\%$  で  $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に  $5 \sim 40 \mu\text{m}$  の厚みを有するものが好適であり、その中でも特に多孔質黒鉛フィルムが好適である。

#### 【0015】

前記の多孔質炭素フィルムの炭素膜構造体は、黒鉛化率が  $10\%$  以上、好ましくは  $30\%$  以上、特に好ましくは  $90\%$  以上であることが好適である。黒鉛化率が  $30\%$  以上になると導電性が一般的な炭素粉末からなる電極より高くなるので好ましく、特に  $90\%$  以上になると電極の機械的強度が高くなり可撓性が向上するのでより好適である。

#### 【0016】

前記の多孔質炭素フィルムは、微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち、開放孔以外の表面が略平滑な高耐熱性ポリマー膜、好適にはポリイミド多孔質膜を嫌気性雰囲気下、好適には窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガス中か、真空中で加熱炭化して好適に製造することができる。炭素構造体の黒鉛化率を高めて機械的強度や導電性や熱伝導性を高くするためには  $1200 \sim 3500^\circ\text{C}$ 、特に  $1900 \sim 3000^\circ\text{C}$ 、その中でも  $2600 \sim 3000^\circ\text{C}$  の範囲が



好ましく、前記温度範囲で 2 0 ～ 1 8 0 分間保持することが好適である。

#### 【0 0 1 7】

前記の無電解メッキによって金属微粒子を与える金属化合物としては、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウムまたはイリジウムの無機塩あるいはカルボン酸塩、好適には塩化物が挙げられる。

この無電解メッキ液中にはキレート剤としての酒石酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ロッセル塩等と還元剤として作用するヒドラジン塩等を必要量含有させることが好ましいが、実質的に触媒を介した還元作用でのみ所望の金属が還元析出する溶液組成に調整されていれば、その溶液組成は特に制限されるものではない。

#### 【0 0 1 8】

前記の方法において、多孔質炭素膜は予め表面を洗浄しておくことが好ましい。油脂成分の除去のためには有機溶媒、例えばアセトンやメタノール中での洗浄が、無機成分の除去には酸による洗浄が好適に用いられる。洗浄後に、充分に後水洗することが好ましい。その後、無電解メッキ工程の初期段階で触媒として作用する金属元素を多孔質炭素膜の細孔表面に付着させる。付着させる元素は無電解メッキ処理において還元作用するものであれば制限されないが、好適にはパラジウムが用いられる。パラジウムは、例えば多孔質炭素膜を塩化錫 ( $\text{SnCl}_2$ ) の酸性水溶液中に浸漬することで  $\text{Sn}^{2+}$  を細孔表面に付着した後、水洗し、パラジウム化合物、例えば塩化パラジウム、酸化パラジウム等の酸性水溶液中に浸漬することで、 $\text{Sn}^{2+}$  から  $\text{Pd}^{2+}$  への電子授与を行うことで還元された  $\text{Pd}$  を細孔表面に付着させる方法を用いることができる。また、パラジウムの金属塩や有機パラジウム錯体などのパラジウム化合物を適切な溶媒に溶解して得られる溶液を用いて炭素表面に  $\text{Pd}$  イオンを吸着した後に還元する手法を用いてもよい。

#### 【0 0 1 9】

前記の方法において、無電解メッキは、所望の濃度の金属化合物、例えば白金化合物溶液にアンモニア水あるいは水酸化アルカリ溶液、純水等を加えてアルカリ性に調整して行うことが好ましい。水酸化アルカリ溶液としてはアンモニア水

溶液を用いるのがよく、アルカリ性にする程度はpH 8～12.5の範囲にするのが好ましい。アルカリ性に調整にされると、パラジウムの触媒作用によって金属（白金）化合物が還元されて細孔表面に析出していく。

#### 【0020】

前記の無電解メッキ液中に前記の洗浄等の前処理を行った多孔質炭素膜を浸漬し、50～70℃で、1～20分程度無電解メッキすることが好ましい。前記の無電解メッキ時間が長時間に過ぎると金属微粒子の径が大きくなり遂には金属層が形成されるので好ましくない。

以上の方法によって、多孔質炭素フィルムの細孔表面に金属微粒子、特に白金微粒子を均一に担持させることができる。

この発明においては、金属、好適には白金を微粒子の形状に留めることが必要であり、そのために前記の温度および時間内にすることが好ましい。

#### 【0021】

次いで、多孔質炭素フィルムを液から取り出し、水洗して洗浄液が中性になるまで繰り返し洗浄を行ったのち、乾燥することで目的とする燃料電池用の触媒である金属担持多孔質炭素膜を得ることができる。さらに、担持した金属微粒子の表面に酸化物や炭化物の薄膜が形成されない範囲の条件、好適には真空下、もしくは不活性ガス雰囲気下で150～400℃、好ましくは180～350℃で、10～180分、好ましくは20～120分間の条件で後熱処理を行うことで、金属微粒子表面の付着物を除去し結晶性を向上させることがより好ましい。前記の温度が低いと効果が少なく、高すぎると金属微粒子が基材の炭素と反応し、表面汚染や金属微粒子の基材中への埋まり込み現象が起こるので好ましくない。

#### 【0022】

この発明において、金属担持多孔質炭素膜を固体高分子形燃料電池用に用いる場合、貴金属粒子の担持量は、その電極を用いて作製される燃料電池に要求される特性および電極膜の膜厚み、比表面積によって異なってくるが、電極の単位面積あたりに換算して、酸素極では0.01mg/cm<sup>2</sup>以上、1.0mg/cm<sup>2</sup>以下、特に0.5mg/cm<sup>2</sup>以下、その中でも0.25mg/cm<sup>2</sup>以下の量で使用されることが好ましく、膜の水素極上では0.005mg/cm<sup>2</sup>以上、特

に  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  以下の量で使用されることが好ましい。

#### 【0023】

この発明の燃料電池用電極は、好適には前記の金属担持多孔質炭素膜および場合により高分子電解質あるいはオリゴマー電解質（イオノマー）を溶媒に均一分散させた組成物を金属担持多孔質炭素膜の片面全面あるいは所定形状に塗布、乾燥する方法によって得られる。

その際、高分子電解質あるいはオリゴマー電解質は、電極膜の膜厚み、細孔比表面積によって異なってくるが、例えば電極の厚みが  $30 \mu\text{m}$  の場合は電極の単位面積あたりで  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上、 $5 \text{ mg/cm}^2$  以下、特に  $2 \text{ mg/cm}^2$  以下、その中でも  $1 \text{ mg/cm}^2$  以下であることが好ましい。

#### 【0024】

前記の高分子電解質あるいはオリゴマー電解質としては、イオン伝導度をもつ任意のポリマー又はオリゴマー、又は酸又は塩基と反応してイオン伝導度をもつポリマー又はオリゴマーを生ずる任意のポリマー又はオリゴマーを挙げることができる。

適当な高分子電解質あるいはオリゴマー電解質としては、プロトン又は塩の形態でスルホン酸基等のペンダントイオン交換基を持つフルオロポリマー、例えばスルホン酸フルオロポリマー例えばナフィオン膜（デュポン社登録商標）、スルホン酸フルオロオリゴマーやスルホン化ポリイミド、スルホン化オリゴマー等が挙げられる。

前記の高分子電解質あるいはオリゴマー電解質は  $100^\circ\text{C}$  以下の温度で実質的に水に不溶性であることが必要である。

#### 【0025】

前記の溶媒としては、C1-6アルコール、グリセリン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチルカーボネート、エチレンカルバメート、プロピレンカルバメート、ブチレンカルバメート、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、ジフルオロベンゼン及びスルホラン等の極性溶媒が挙げられる。有機溶媒は単独で使用してもよくまた水との混合液として使用してもよい。有機溶媒と水との混合液

を使用する場合の使用割合は、体積比で有機溶媒：水が 1 0 : 1 ~ 1 : 3 の範囲内であることが好ましい。

#### 【0 0 2 6】

この発明の膜－電極接合体は、前記のようにして得られる燃料電池用電極を高分子電解質膜の両側に、例えばホットプレスして、接合することによって得られる。

前記の高分子電解質膜としては、前述の、イオン伝導度をもつ任意のポリマー又はオリゴマー、又は酸又は塩基と反応してイオン伝導度をもつポリマー又はオリゴマーを生ずる任意のポリマー又はオリゴマーを挙げることができる。

#### 【0 0 2 7】

この発明の燃料電池は、前記の膜－電極接合体を構成要素とし、好適には水の発生が多い酸素側に前記の膜－電極接合体を使用し、水素側（燃料側）には前記の膜－電極接合体あるいは他の種々の膜－電極接合体（膜－電極構造体ともいう）を使用し、例えば電極の両側に直接あるいはガス拡散層を介して一対のセパレータを、該一対のセパレータ間に反応ガスの漏れを防止するためのシールを各々配設することによって得られる。

#### 【0 0 2 8】

##### 【実施例】

次に、この発明について、実施例で説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

尚、本発明において、透気度、空孔率、平均孔径、黒鉛化率、燃料電池の性能評価は次の方法によって測定した。

#### 【0 0 2 9】

##### ①透気度

J I S P 8 1 1 7 に準じて測定した。測定装置として B 型ガーレーデンソメーター（東洋精機社製）を使用した。試料の膜を直径 2 8 . 6 mm、面積 6 4 5 mm<sup>2</sup>の円孔に締付け、内筒重量 5 6 7 g により、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気 1 0 0 c c が通過する時間を測定し、透気度（ガーレー値）とした。

## 【 0 0 3 0 】

## ②空孔率

所定の大きさに切取った膜の膜厚、面積及び重量を測定し、目付重量から次式により空孔率を求めた。次式の  $S$  は膜面積、 $d$  は膜厚、 $w$  は測定した重量、 $D$  は密度でありポリイミドは 1.34、炭素膜構造体については後述する方法で求めた黒鉛化率を考慮して試料ごとに密度を算出した。

$$\text{空孔率} = (1 - W / (S \times d \times D)) \times 100$$

## 【 0 0 3 1 】

## ③膜表面の平均孔径

膜表面の走査型電子顕微鏡写真を撮り、50点以上の開口部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。次式の  $S_a$  は孔面積の平均値を意味する。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$$

## ④黒鉛化率

X線回折を測定し R u l a n d 法により求めた。

## 【 0 0 3 2 】

## ⑤多孔質炭素フィルムの厚み

多孔質炭素フィルムの厚みは、接触式の膜厚み計および断面の走査型顕微鏡観察により求めた。

## ⑥貴金属粒子の大きさ

電極に分散した貴金属微粒子の大きさは、TEM及びSEM観察によって評価した。

## 【 0 0 3 3 】

## ⑦燃料電池の性能評価

燃料電池用電子負荷装置を用いて、セル内部の燃料ガス圧力を 0.1 MPa、電池温度 80℃とし、燃料ガスの加湿を 70℃のハブラーを介して行うことで発電を行い、電流－電圧特性を測定した。

## 【 0 0 3 4 】

## 参考例 1



### 多孔質ポリイミドフィルムの製造

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとをN-メチル-2-ピロリドン中で重合して得たポリアミック酸溶液を鏡面研磨を施したステンレス基板上に一定の厚みで流延し、さらにその上部にドクターナイフを用いてNMPを均一に塗布し1分間静置した後メタノール中に浸漬し、ポリアミック酸膜を析出させた。その後イオン交換水浴に浸漬してこの膜をステンレス基板から剥離した後乾燥後、400℃、20分間の熱処理をおこなうことで、多孔質ポリイミドフィルムを得た。

このフィルムは、イミド化率が90%であり、膜厚32  $\mu\text{m}$ 、透気度20秒/100ml、空孔率45%、膜表面の平均孔径0.15  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0035】

#### 参考例2

#### 多孔質炭素フィルムの製造

この多孔質ポリイミドフィルムを窒素ガス気流下2100℃の温度で炭素化して、黒鉛化率40%、膜厚み27  $\mu\text{m}$ 、透気度26秒/100ml、空孔率40%、平均孔径0.13  $\mu\text{m}$ の多孔質炭素フィルムを得た。

#### 【0036】

#### 参考例3

#### 多孔質黒鉛フィルムの製造

上記多孔質炭素フィルムをアルゴンガスの雰囲気中で、3000℃で120分保持して、結晶化度が90%以上、平均孔径は0.11  $\mu\text{m}$ 、格子定数：a軸で2.53 Å、c軸で6.68 Å、結晶子サイズ：(002)面で180 Å、(101)面で90 Åの多孔質黒鉛膜を得た。膜の表面にメタノールを滴下すると裏側に通過したことより、膜の内部に微細な連続孔を有していることが確認された。

#### 【0037】

#### 実施例1

参考例2で得られた多孔質炭素膜をアセトンおよびメタノール中で浸漬して洗浄を行った後、水洗して、SnCl<sub>2</sub>塩酸水溶液中に5分間浸漬した後、水浴中



に 1 分間浸漬し、さらに P d C l <sub>2</sub> 塩酸水溶液中に 5 分間浸漬後、純水で洗浄した。

白金無電解メッキ液作製用溶剤として市販されている田中貴金属社製の T P X - 2 0 5 M U (白金化合物と添加剤からなる溶液) と、T P X - 2 0 5 R (還元剤と添加剤からなる溶液)、さらにアンモニア水、純水を適時混合攪拌することで、室温で p H が約 1 0 の無電解メッキ処理液を調製した後に、液温 6 0 ℃ に加温した。

この無電解メッキ浴に、フッ素樹脂の型枠で周囲を保持した前記の多孔質炭素膜を浸漬し、枠ごと遅い速度で適時回転させて白金微粒子を多孔質炭素膜の細孔表面に析出させた。8 分後にメッキ浴から膜を引き上げ純水中で洗浄後、乾燥させて、白金微粒子が分散した多孔質炭素膜を得た。

この白金微粒子が分散した多孔質炭素膜について、走査型電子顕微鏡 (S E M) で表面、および断面の観察を行った。

その結果、1 0 n m 前後の白金微粒子が凝集を起こさず均一に分散担持されていることが確認された。また、白金微粒子の観察を高分解能透過電子顕微鏡 (以下、H R T E M と略記することもある。) により観察したところ、粒子化数の割合で多重双晶粒子の割合が約 2 0 % 程度であった。

## 【 0 0 3 8 】

### 実施例 2

参考例 2 で得られた多孔質炭素膜をアセトンおよびメタノール中に浸漬して洗浄を行った。水洗後、有機パラジウム (デグサジャパン社製、P d - C 8) をメタノールに溶解して調製した溶液中に 1 時間漬浸し、取り出した後に大気中で 3 0 0 ℃、1 . 5 時間の熱処理を行って P d 元素を炭素膜に分散させた。

その後、メッキ時間を 3 分間、および 5 分間とした他は実施例 1 と同様の操作を行うことで、白金微粒子が分散した多孔質炭素膜あるいは白金微粒子が分散した多孔質炭素膜を得た。その一部を 2 1 0 ℃ の真空雰囲気中で熱処理を行った。

これらの白金微粒子が分散担持された多孔質炭素膜あるいは白金微粒子が分散担持された多孔質黒鉛膜について、S E M、H R T E M 観察を行い、平均粒子直径および多重多晶粒子の割合を求めた。また、いずれの炭素膜も白金微粒子が膜

表面および膜内部の細孔表面に分散担持されていることが確認された。

実施例 2 の白金担持多孔質炭素膜の白金微粒子の平均直径および多重多晶粒子の割合、I C P 発光分析法による元素分析結果をまとめて表 1 に示す。

【0 0 3 9】

【表 1】

表 1

無電解メッキ 処理時間 (分)	白金 (重量%)	パラジウム (重量%)	平均粒子径 (nm)	多重双晶粒子の割合 (%)
0	0. 1 以下	0. 4	—	—
3	1 3	0. 5	3. 8	1 8
6	2 4	0. 4	6. 0	2 3

【0 0 4 0】

実施例 3

参考例 3 で得られた多孔質黒鉛膜を用いる他は実施例 2 と同様に実施して、白金担持多孔質黒鉛膜を得た。

S E M、H R T E M 観察を行い、平均粒子直径および多重多晶粒子の割合を求めた。また、いずれの炭素膜も白金微粒子が膜表面および膜内部の細孔表面に分散担持されていることが確認された。

実施例 3 の白金担持多孔質黒鉛膜の白金微粒子の平均直径および多重多晶粒子の割合、I C P 発光分析法による元素分析結果をまとめて表 1 に示す。

【0 0 4 1】

【表 2】

表2

無電解メッキ 処理時間 (分)	白金 (重量%)	パラジウム (重量%)	平均粒子径 (nm)	多重双晶粒子の割合 (%)
0	0.1以下	0.3	—	—
3	7	0.3	3.4	16
6	18	0.3	5.7	20

## 【0042】

## 実施例 4

実施例 2、3 において、得られた白金担持多孔質炭素膜および白金担持黒鉛膜について、X線散乱測定を行い白金の結晶構造を確認した。また、後熱処理を施した試料は、広角度側の散乱が鋭くなっており結晶性がより高くなっていることが確認できた。

## 【0043】

## 実施例 5

実施例 2 で得られた白金担持多孔質炭素膜のうち、無電解メッキ時間が 6 分で後熱処理を施したものについて、ナフィオン／DMF／水溶液を 0.3 mg/cm<sup>2</sup> 滴下し熱処理することによりプロトン伝導膜をコーティングして電極を得た。

この電極を、市販のナフィオン 11 膜（デュポン社製）の両側に配置し熱プレスして、固体高分子形燃料電池の膜－電極接合体（MEA）を得た。

この MEA の両側を東レ社製のカーボンペーパーで挟みこんだ形でエレクトロケム社製の燃料電池セルに組み込み、水素、酸素ガスを燃料としてセル温度 80℃ の条件で燃料電池発電試験を行った。

その結果、良好な発電特性を確認した。結果を図 8 に示す。また、発電試験後にセルから MEA を取り出しても MEA の破壊は見られなかった。数日後にこの MEA を再度燃料電池セル内に組み込み同様の発電試験を行ったところ、再現よく良好な発電特性を示した。

また、実施例 5 とは別に、後熱処理を施していない電極を用いた試験を行ったところ、210℃後熱処理電極と比較して出力特性が8%程度低かった。

#### 【0044】

##### 【発明の効果】

この発明によれば、制御された粒子径を有する金属微粒子が均一に担持し、金属系触媒を有効に利用できる担持体構造を有し作製工程がシンプルである、金属担持多孔質炭素膜を得ることができる。

また、この発明によれば、貴金属系触媒を有効に利用できる担持体構造を有しシンプルな作製工程によって燃料電池用電極、膜－電極接合体を得ることができる。

また、この発明によれば、動作が安定した燃料電池を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、この発明の一例である実施例1で得られた白金担持多孔質炭素膜の表面のSEM写真である。

##### 【図2】

図2は、この発明の一例である実施例2で得られた白金担持多孔質炭素膜の表面のSEM写真である。

##### 【図3】

図3は、この発明の一例である実施例3で得られた白金担持多孔質黒鉛膜の表面のSEM写真である。

##### 【図4】

図4は、この発明の一例である実施例3で得られた白金担持多孔質炭素膜の高分解能TEM写真である。

##### 【図5】

図5は、図4の拡大写真である。右の写真は得られた双重双晶粒子である。

##### 【図6】

図6は、この発明の一例である実施例3で得られた白金担持多孔質黒鉛膜の後熱処理後のX線散乱プロファイルである。

## 【図 7】

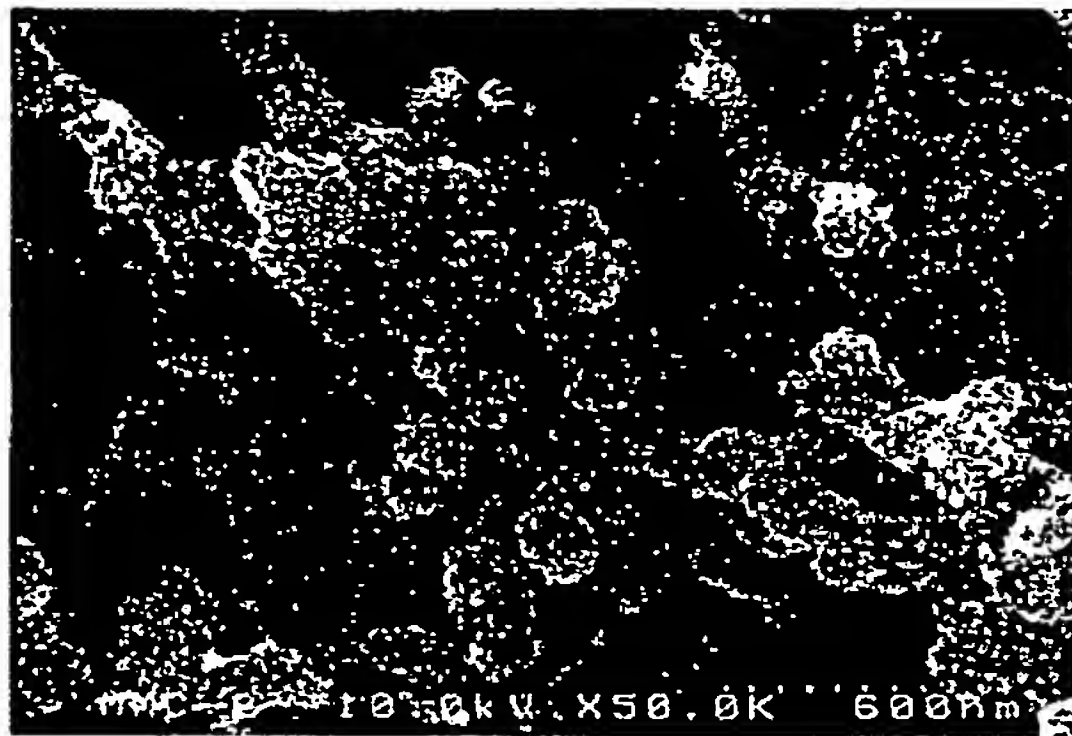
図 7 は、この発明の一例である実施例 5 で得られた M E A の外観写真である。

## 【図 8】

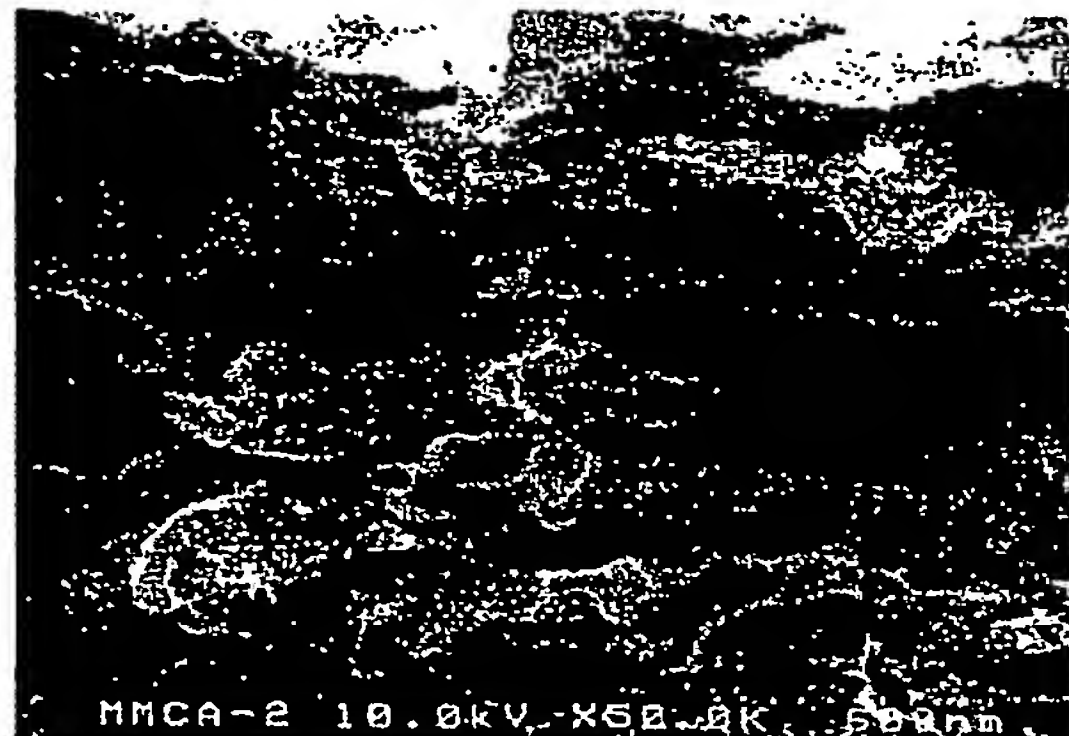
図 8 は、この発明の一例である実施例 5 で得られた燃料電池を用いて測定した発電特性（I - V 曲線）である。

【書類名】 図面

【図1】

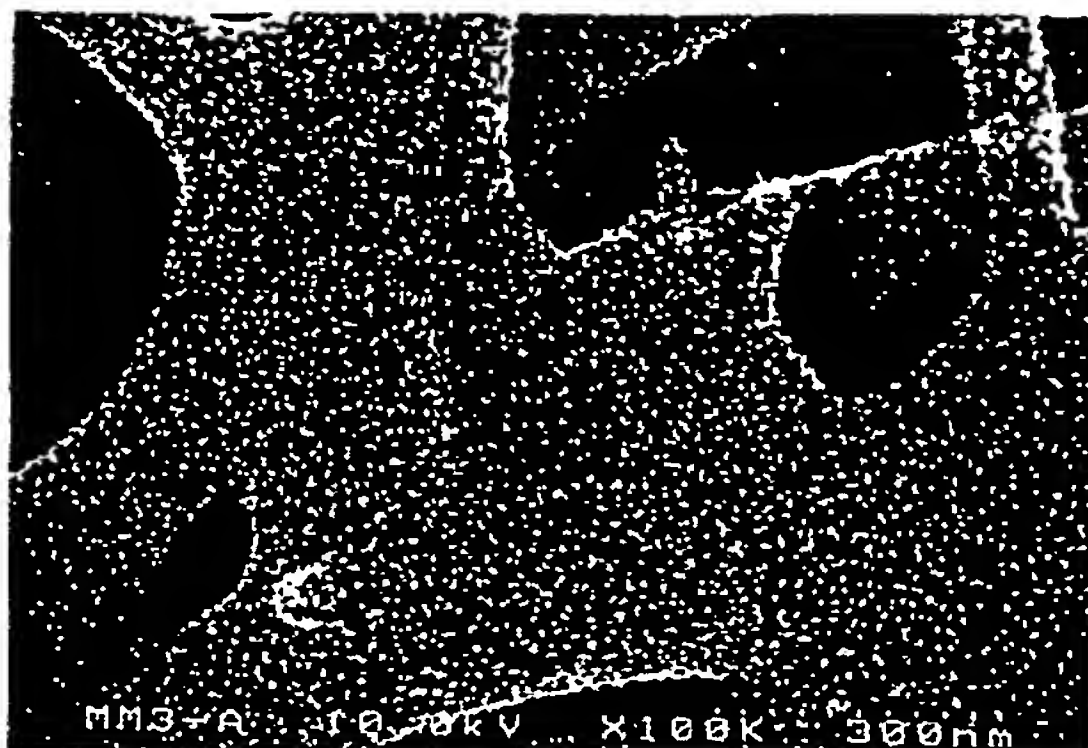


表面

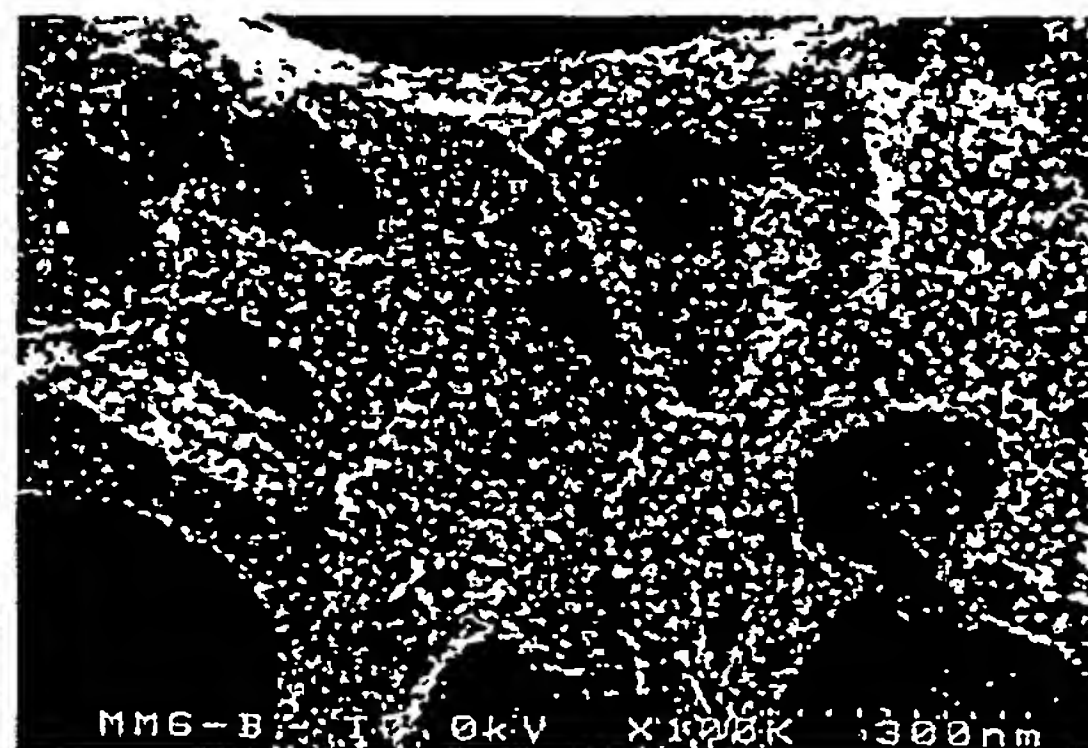


断面

【図2】



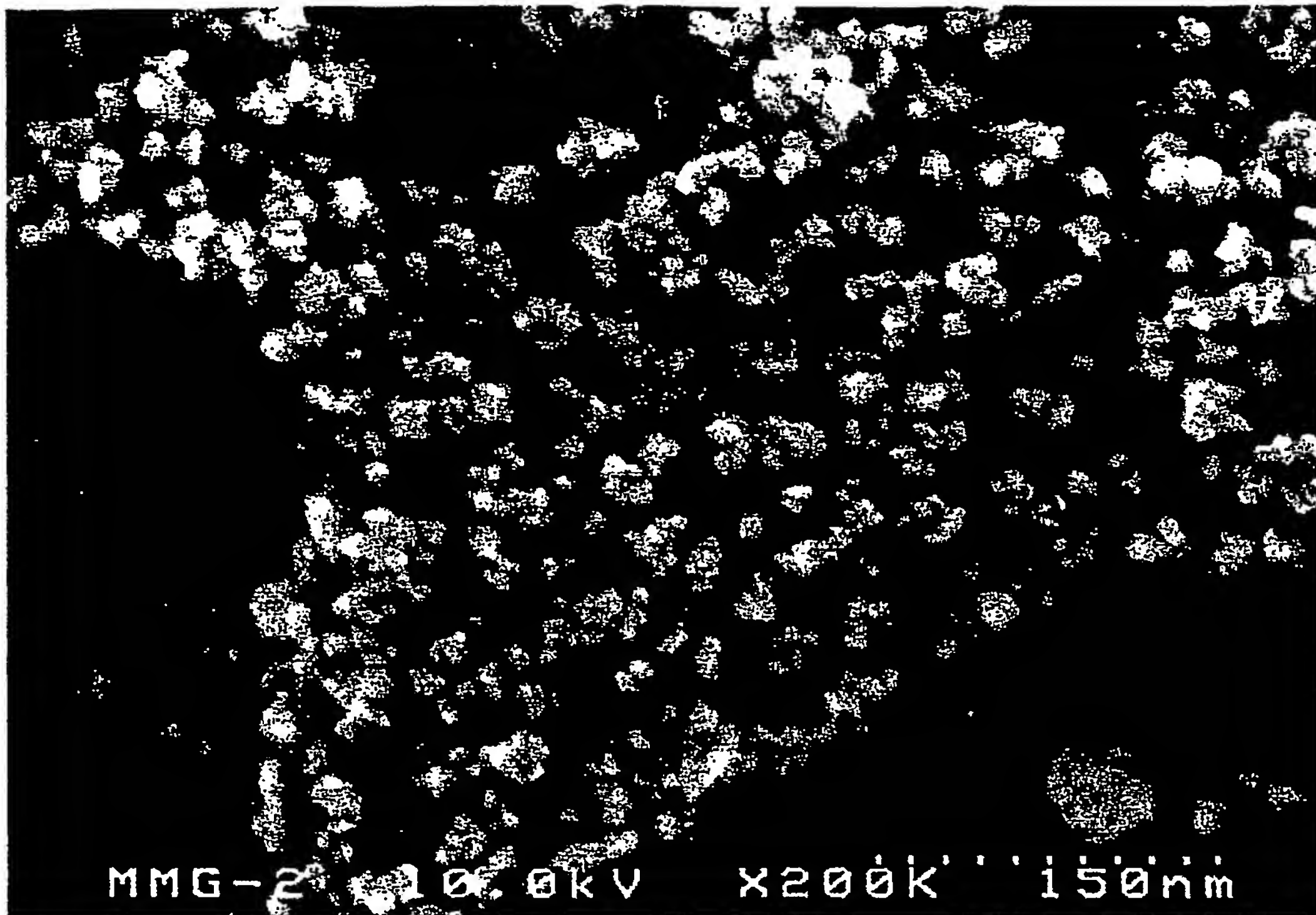
無電解メッキ時間3分



無電解メッキ時間6分



【図 3】



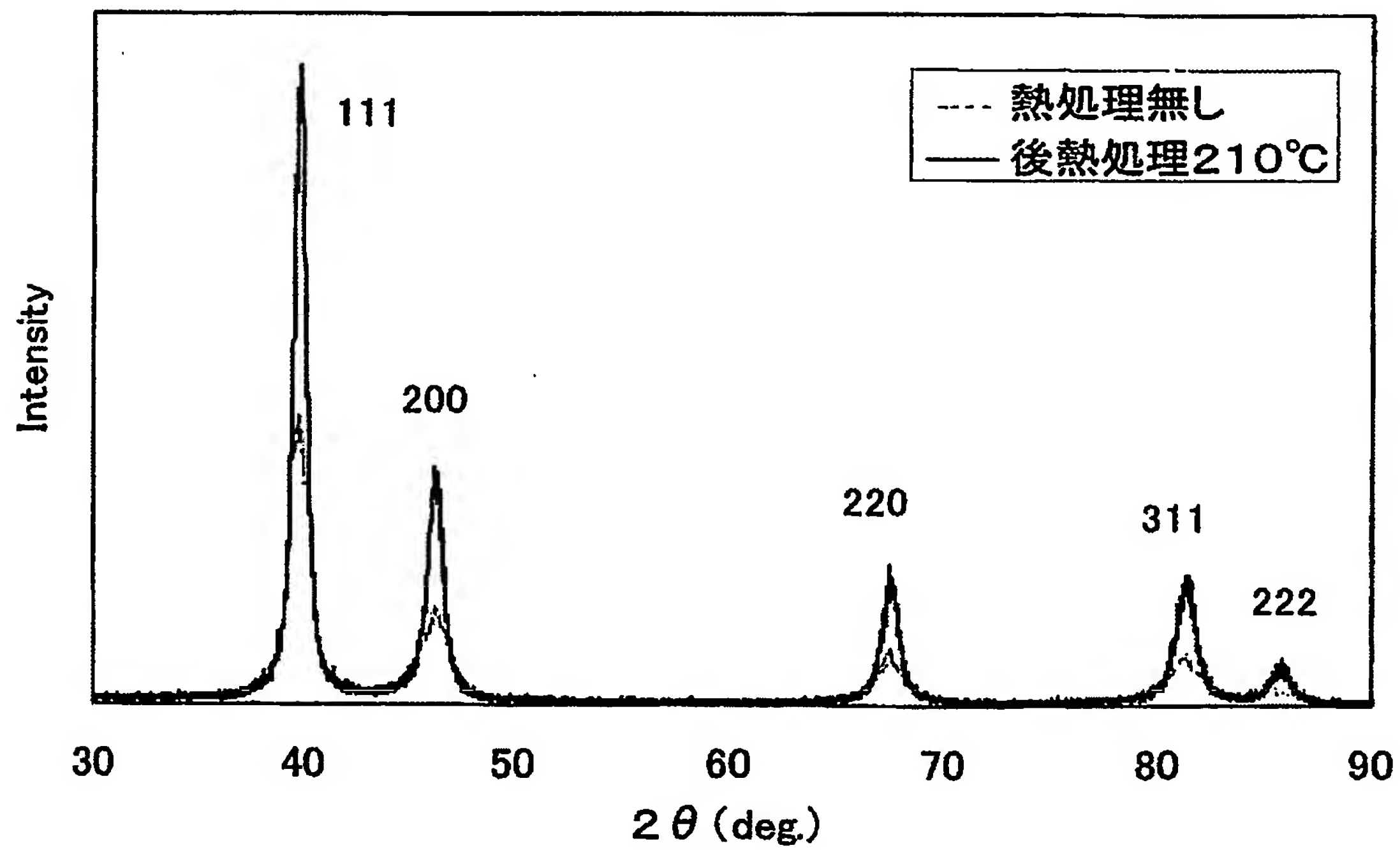
【図 4】



【図 5】



【図 6】

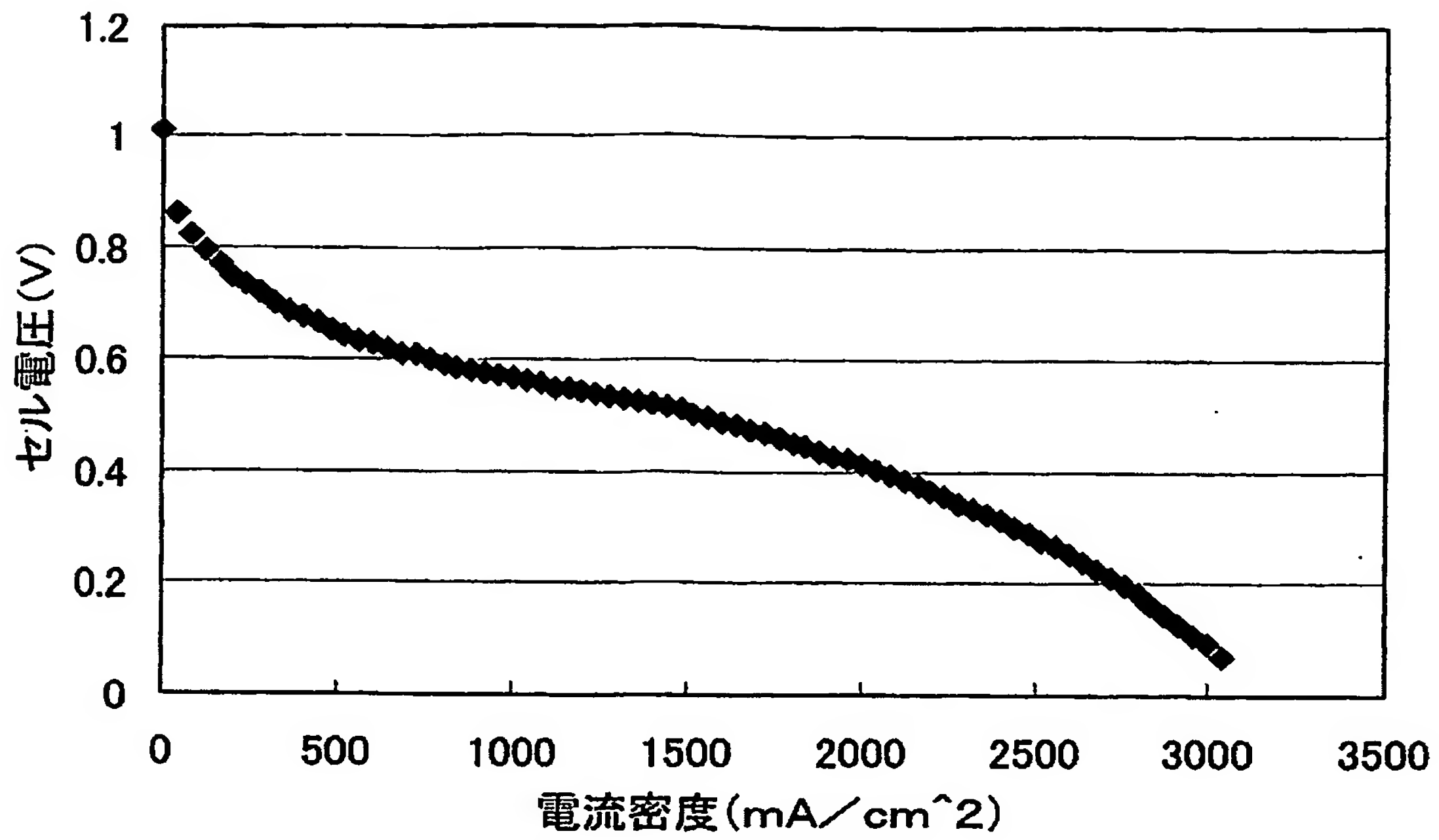




【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 制御された粒子径を有する金属微粒子を均一に担持させて、金属系触媒を有効に利用できる担持体構造を有し作製工程がシンプルである、金属担持多孔質炭素膜、燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池を得る。

【解決手段】 平均粒子直径が 0. 7 ~ 2 0 n m の金属微粒子が細孔表面壁に分散担持された金属担持多孔質炭素膜、前記の金属担持多孔質炭素膜を用いた燃料電池用電極、前記の燃料電池用電極を高分子電解質膜の両側に接合してなる膜一電極接合体、および前記の燃料電池用電極を構成要素に含む燃料電池。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 3 9 7 8
受付番号	5 0 3 0 0 6 4 6 1 7 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 2 1 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月18日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-113978

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県宇部市大字小串1978番地の96
氏 名	宇部興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**